

001433009

WPI Acc No: 1975-82752W/ 197550

Additives to increase thermoplastic antistaticity - naphthenyl (ethyl) or  
naphthenylcarboxyethyl pyridinium salts

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 427962	A	19750606			197550	B

Priority Applications (No Type Date): SU 1794109 A 19720609

Abstract (Basic): SU 427962 A

The title additives have general formulae: where R is naphthenyl  
and X is Cl, Br, I, SO<sub>4</sub>, MeSO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. 0.5-4% of additives  
is applied to the polymer surface or incorporated in the bulk; the  
respective specific resistances at room temp. and relative humidity 65  
plus-or-minus 5% are  $3.5 \times 10^7$  -  $2.1 \times 10^8$  and  $1.0 \times 10^8$  -  $1.9 \times 10^{10}$   
ohms several times less than when using naphthenylpyridinium  
p-toluenesulphonate.

Derwent Class: A60; E13



Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 09.06.72 (21) 1794109/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 15.05.74. Бюллетень № 18

Дата опубликования описания 06.06.75

(11) 427962

THE SOVIET LIBRARY

17 OCT 1975

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

(51) М. Кл. С 08f 47/22  
С 08k 1/52  
С 09k 3/16

(53) УДК 678.073.04  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Ю. И. Василёнок, Б. А. Коноплёв, В. Н. Лагунова,  
Н. С. Намёткин, Г. М. Егорова, Л. И. Кульбакина  
и Г. П. Поталов

(71) Заявитель

## (54) СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ ЭЛЕКТРИЗУЕМОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

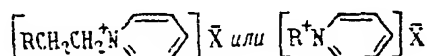
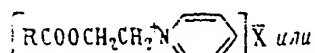
1

2

Известен способ уменьшения электризуемости полимеров путем нанесения на них или введения в массу нафтенилпиратолауолсульфоната пиридиния.

Однако антистатические свойства, придаваемые полимерам с помощью известного способа, недостаточно высоки: при поверхностном нанесении 2% антистатика и внутреннем введении 1—3 вес. % антистатика удельное поверхностное сопротивление ( $\rho_s$ ) при 20°C и относительной влажности 65±5% соответственно составляет  $8,4 \cdot 10^8$ — $9,0 \cdot 10^8$  ом и  $5,2 \cdot 10^{10}$ — $3,0 \cdot 10^{11}$  ом. Кроме того, синтез нафтенилпиратолауолсульфоната пиридиния осуществляется в четыре стадии, довольно дорог и сложен.

Предлагается способ уменьшения электризуемости полимеров (например полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиметилметакрилата) путем нанесения на поверхность или введения в массу производных пиридина, отличающийся тем, что с целью улучшения антистатических свойств и удешевления процесса антистатизации в качестве производных пиридина применяют содержащие остаток нафтенной кислоты соединения общей формулы



где R — нафтенил (остаток нафтенных кислот),

X — Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> или (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

При поверхностном нанесении 0,5—4% солей нафтената пиридиния на полимеры  $\rho_s$  образцов составляет  $3,5 \cdot 10^7$ — $2,1 \cdot 10^8$  ом при температуре 20±3°C и относительной влажности 65±5%.

Образцы полиэтилена низкой и высокой плотности при внутреннем введении 0,5—4,0 вес. % солей нафтената пиридиния имеют  $\rho_s$   $1,0 \cdot 10^8$ — $1,9 \cdot 10^{10}$  ом при температуре 20±3°C и относительной влажности 65±5%, предел текучести при растяжении ( $\sigma_T$ ) 79—252 кгс/см<sup>2</sup>, предел прочности при растяжении ( $\sigma_R$ ) 115—144 кгс/см<sup>2</sup> и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) 275—640%.

Полимерные образцы, получаемые предлагаемым способом, обладают лучшими антистатическими свойствами по сравнению с образцами полимеров, обработанных наиболее

30

эффективными промышленными антистатиками типа алкамонов ( $\rho_s = 4,3 \cdot 10^8 - 1,1 \cdot 10^{11}$  при поверхностном нанесении и  $\rho_s$  от  $4,6 \cdot 10^{11}$  до более чем  $8,0 \cdot 10^{15}$  ом при внутреннем введении).

Синтез солей нафтенатов пиридиния, используемых согласно изобретению, сравнительно прост и дешев, так как осуществляется в две стадии.

Пример 1. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом  $45^\circ$  в течение суток.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $3,7 \cdot 10^7$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Пример 2. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена высокой плотности погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида

в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом  $45^\circ$  в течение суток.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $4,2 \cdot 10^7$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Пример 3. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полипропилена погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом  $45^\circ$  в течение суток.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $5,1 \cdot 10^7$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Пример 4. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полистирола погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом  $45^\circ$  в течение суток.  $\rho_s$  обработанных таким способом образцов составляет  $4,8 \cdot 10^7$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Таблица 1  
Удельное поверхностное сопротивление полимеров при поверхностном нанесении солей нафтената пиридиния

Пример	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора антистатика, %	$\rho_s, \text{ом}$
6	Полиэтилен низкой плотности	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	0,5	$1,2 \cdot 10^8$
7	То же	То же	1	$8,8 \cdot 10^7$
8	—	Нафтенилэтилпиридинийхлорид	2	$7,4 \cdot 10^7$
9	—	Нафтенилпиридинийбромид	2	$6,8 \cdot 10^7$
10	—	То же	1	$2,1 \cdot 10^8$
11	—	Нафтенилпиридиниййодид	4	$9,0 \cdot 10^7$
12	—	Нафтенилпиридинийсульфат	2	$5,6 \cdot 10^7$
13	—	Нафтенилпиридинийметасульфат	2	$6,0 \cdot 10^7$
14	—	Нафтенилпиридинийнитрат	3	$1,8 \cdot 10^8$
15	—	Нафтенилпиридинийперхлорат	2	$6,7 \cdot 10^7$
16	—	Нафтенилпиридинийдимерафосфат	2	$4,9 \cdot 10^7$
17	Полиэтилен высокой плотности	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	0,5	$1,9 \cdot 10^8$
18	То же	То же	1	$7,4 \cdot 10^7$
19	—	Нафтенилэтилпиридинийхлорид	2	$8,8 \cdot 10^7$
20	—	Нафтенилпиридинийбромид	2	$7,0 \cdot 10^7$
21	—	То же	1	$1,6 \cdot 10^8$
22	—	Нафтенилпиридиниййодид	4	$1,0 \cdot 10^8$
23	—	Нафтенилпиридинийсульфат	2	$3,9 \cdot 10^7$
24	—	Нафтенилпиридинийперхлорат	2	$6,0 \cdot 10^7$
25	—	Нафтенилпиридинийдимерафосфат	2	$3,5 \cdot 10^7$
26	Полипропилен	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$6,8 \cdot 10^7$
27	—	Нафтенилпиридинийбромид	2	$9,7 \cdot 10^7$
28	—	Нафтенилпиридинийметасульфат	2	$7,0 \cdot 10^7$
29	—	Нафтенилпиридинийперхлорат	2	$8,1 \cdot 10^7$
30	—	Нафтенилпиридинийдимерафосфат	2	$5,5 \cdot 10^7$
31	Полистирол	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$1,4 \cdot 10^8$
32	—	Нафтенилпиридинийбромид	2	$1,3 \cdot 10^8$
33	—	Нафтенилпиридиниййодид	4	$1,4 \cdot 10^8$
34	Полистирол	Нафтенилпиридинийсульфат	2	$8,9 \cdot 10^7$
35	—	Нафтенилпиридинийперхлорат	2	$9,7 \cdot 10^7$
36	—	Нафтенилпиридинийдимерафосфат	2	$6,2 \cdot 10^7$
37	Полиметакрилат	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$2,0 \cdot 10^8$
38	То же	Нафтенилпиридинийбромид	2	$1,2 \cdot 10^8$
39	—	Нафтенилпиридинийметасульфат	2	$9,6 \cdot 10^7$
40	—	Нафтенилпиридинийперхлорат	2	$8,0 \cdot 10^7$
41	—	Нафтенилпиридинийдимерафосфат	4	$2,1 \cdot 10^7$

Пример 5. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полиметилметакрилата погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение суток. р, обработанных таким способом образцов составляет  $6,3 \cdot 10^7$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 5\%$ .

Примеры 6—41. Соли нафтената пиридиния наносят на поверхность полимеров так же, как в примерах 1—5. Результаты приведены в табл. 1.

Пример 42. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 вес. % нафтенилпиридинийбромидом на вальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ \text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho, 3,4 \cdot 10^9$  ом при температуре

$20 \pm 3^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 3\%$  и имеют  $\sigma_t, 90 \text{ кгс/см}^2$ ,  $\sigma_p, 135 \text{ кгс/см}^2$  и  $\epsilon, 610\%$ .

Пример 43. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 1 вес. % нафтенилпиридинийбромидом на вальцах при температуре  $155 \pm 5^\circ \text{C}$  в течение 7 мин. Полученные образцы обладают  $\rho, 1,0 \cdot 10^{10}$  ом при температуре  $20 \pm 3^\circ \text{C}$  и относительной влажности  $65 \pm 3\%$  и имеют  $\sigma_t, 245 \text{ кгс/см}^2$ ,  $\sigma_p, 140 \text{ кгс/см}^2$  и  $\epsilon, 350\%$ .

Примеры 44—53. Соли нафтената пиридиния смешивают с полиэтиленом низкой плотности так же, как в примере 42. Результаты приведены в табл. 2.

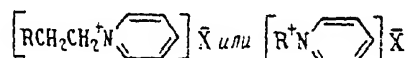
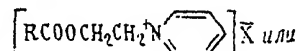
Примеры 54—62. Соли нафтената пиридиния смешивают с полиэтиленом высокой плотности так же, как в примере 43. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Свойства полиэтилена при внутреннем введении солей нафтената пиридиния

Пример	Полимер	Антистатик	Количество антистатика, введенного в полимер, вес. %	$\rho, \text{ом}$	$\sigma_t, \text{кгс/см}^2$	$\sigma_p, \text{кгс/см}^2$	$\epsilon, \%$
44	Полиэтилен низкой плотности	Нафтенилпиридинийбромид	4	$5,5 \cdot 10^8$	84	126	570
45	То же	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$1,9 \cdot 10^{10}$	87	129	600
46	—»—	То же	4	$1,7 \cdot 10^9$	83	122	580
47	—»—	Нафтенилпиридиниййодид	1	$8,7 \cdot 10^9$	91	138	640
48	—»—	Нафтенилпиридинийсульфат	1	$2,0 \cdot 10^9$	88	130	610
49	—»—	То же	4	$4,1 \cdot 10^8$	80	119	560
50	—»—	Нафтенилпиридинийперхлорат	1	$1,3 \cdot 10^9$	90	134	620
51	—»—	То же	4	$3,0 \cdot 10^8$	79	115	500
52	—»—	Нафтенилпиридинийдиметафосфат	1	$2,0 \cdot 10^9$	92	141	590
53	—»—	То же	4	$1,2 \cdot 10^8$	82	124	520
54	Полиэтилен высокой плотности	Нафтенилпиридинийбромид	4	$2,4 \cdot 10^9$	232	128	305
55	То же	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$1,1 \cdot 10^{10}$	246	132	360
56	—»—	То же	4	$1,0 \cdot 10^9$	234	126	290
57	—»—	Нафтенилпиридинийметасульфат	1	$8,7 \cdot 10^9$	250	140	380
58	—»—	То же	4	$2,8 \cdot 10^8$	238	130	310
59	—»—	Нафтенилпиридинийперхлорат	1	$7,6 \cdot 10^9$	243	144	400
60	—»—	То же	4	$3,0 \cdot 10^8$	230	124	300
61	—»—	Нафтенилпиридинийметасульфат	1	$8,1 \cdot 10^9$	252	130	390
62	—»—	То же	4	$1,6 \cdot 10^8$	233	125	275

Предмет изобретения

Способ уменьшения электризуемости термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу производных пиридина, отличающийся тем, что, с целью улучшения антистатических свойств, в качестве производных пиридина применяют содержащее остаток нафтеновой кислоты соединение общей формулы



где R — нафтенил (остаток нафтенновых кислот),  
 $\bar{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$   
 или  
 $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$ .

Редактор Е. Хорина      Составитель А. Кулакова  
Техред Л. Акимова      Корректор И. Симкина

---

Заказ 61/318      Изд. № 1584      Тираж 565      Подписное  
ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР  
по делам изобретений и открытий  
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

---

Тип. Харьк. фил. пред. «Патент»